Über den Einfluß von Laurylpolyäthylenglykoläthern auf die Assoziation von sauren Azofarbstoffen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

GÖTZ ROTTA
aus Mannheim (Deutschland)

Heidelberg, 1962

Druck: Heidelberger Reprographie A. Grosch

Über den Einfluß von Laurylpolyäthylenglykoläthern auf die Assoziation von sauren Azofarbstoffen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

GÖTZ ROTTA

aus Mannheim (Deutschland)

Heidelberg, 1962

Druck: Heidelberger Reprographie A. Grosch

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der

Herren Professoren H. Zollinger und
R. Wizinger

Basel, den 20. Februar 1962

Prof. Dr. M. Eichler
Dekan

Herrn Götz Rotta wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 20. 2. 1962 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 20. 2. 1962 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die Einflüsse von Äthylenoxydaddukten
auf das Färben von Wolle und Nylon

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0041

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Farbenchemie der Universität Basel. Dessen Leiter, Herrn Professor Dr. Robert Wizinger bin ich für die freundliche Aufnahme und für seine wohlwollende Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Die Leitung der Arbeit hatte Herr Professor Dr. Heinrich Zollinger, Professor am Technisch-Chemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, übernommen. Herrn Professor Zollinger möchte ich an dieser Stelle für seine großzügige Unterstützung und seine immerwährende Hilfsbereitschaft meinen besonders herzlichen Dank aussprechen.

THEORETISCHER TEIL

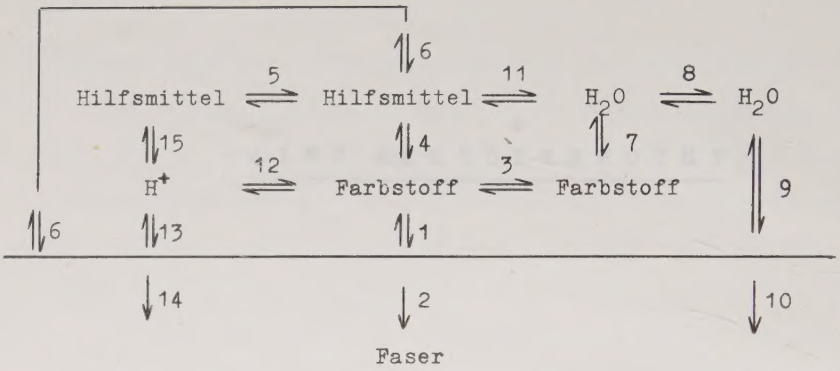
1. Überblick

Die Wechselwirkungen zwischen Alkohol-Polyäthylenglykoläthern, d.h. Addukten von Äthylenoxyd an höhermolekulare Alkohole, und Farbstoffen haben große praktische Bedeutung. So werden diese Addukte beim Färben von Wolle, Cellulose-, Polyvinylchlorid-, Polyacrylnitril-, Polyester sowie Polyamidfasern als Egalisiermittel verwendet (1). Als Farbstoffklassen kommen Säurefarbstoffe, Metallkomplexe (1), Küpenfarbstoffe (2-6), Naphtol AS - Kombinationen (5), Dispersionsfarbstoffe (5), Basische Farbstoffe (7) und Reaktivfarbstoffe (8) in Frage.

Je nach Färbemechanismus, d.h. in Abhängigkeit von der Art der Bindung des Farbstoffs an die Faser können sich die verschiedenen Einflüsse, durch welche die Addukte ein egaleres Färben verursachen, ganz oder teilweise unterscheiden.

Die Ursachen können teilweise rein mechanischer Natur sein (9) (Wasch-, Netz-, Dispergier und Solubilisiervermögen der Alkohol-Polyäthylenglykoläther). Hauptsächlich geht die Wirkung der Addukte aber auf eine Beeinflussung der thermodynamischen Gleichgewichte und der Kinetik des Färbevorgangs zurück.

Nach Luck (10, 11) liegen in einem Färbesystem 15 Gleichgewichte vor:



Von diesen Gleichgewichten beeinflussen Adduktzusätze, hier Hilfsmittel genannt, zunächst einmal das Gleichgewicht 1, und zwar einerseits thermodynamisch, indem sie es mehr auf die Seite des Farbstoffs in Lösung verschieben, außerdem aber auch kinetisch, indem sie diejenigen Farbstoffmoleküle, die aufziehen, aus der Mizelle nur langsam freigeben (Retardierwirkung (2, 3, 10, 12)).

Sie beeinflussen ebenfalls das Gleichgewicht 3 (und 7), die Assoziation des Farbstoffs. Dies ist wohl einer der allgemeinsten Gründe für die egalisierende Wirkung der Alkohol-Polyäthylenglykoläther. Sie verschieben das Gleichgewicht zur Seite des monomeren Farbstoffs hin; daraus resultiert ein leichteres Aufziehen und ein besseres Migrationsvermögen. Letzteres wird wiederum auch durch die schon erwähnte Beeinflussung des Gleichgewichts 1 verursacht (11,13). Die genannten Einflüsse der Addukte gehen auf die Gleichgewichte 4 und 5 zurück, also auf die Mizellbildung. Für diese wiederum sind das Gleichgewicht 11, die Hydratation, und eventuell auch das Gleichgewicht 15 von Bedeutung, da die gebildeten Farbstoff-Hilfsmittel-Mizellen unter Umständen auch ionischen Charakter besitzen können (14).

In speziellen Fällen können die Alkohol-Polyäthylenglykoläther auch den Färbemechanismus, d.h. die Art der Bindung des Farbstoffs an die Faser beeinflussen (Gleichgewicht 2)(15).

Die Kinetik des Färbevorgangs ist von sämtlichen Gleichgewichten, 1 - 15, abhängig. Das Addukt übt - von der kinetischen Seite gesehen - seinen Einfluß hauptsächlich infolge der Beziehung 4 (und 5) aus. Dies ist wiederum die Mizellbildung. Die Summe aus der Freisetzungsgeschwindigkeit des Farbstoffs aus der Mizelle plus der Aufziehgeschwindigkeit des freigesetzten Farbstoffs sind kleiner als die Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffs ohne anwesende Hilfsmittelmizellen. Die resultierende Aufziehgeschwindigkeit ist also herabgesetzt und das Egalisiervermögen gefördert.

Der Inhalt des vorliegenden Teildrucks ist die Untersuchung der Gleichgewichte 3 und 4 an einer Reihe vergleichbarer Säurefarbstoffe des Typs Orange II und Laurylpolyäthylenglykoläther verschiedener Polymerisationsgrade. Diese Untersuchungen wurden mittels Spektroskopie und Chromatographie (Methode nach Egli und Perrig (16)) durchgeführt.

In der Originalfassung der vorliegenden Dissertation werden die Zusammenhänge der Gleichgewichte 3 und 4 mit den physikalisch-chemischen Grundlagen des Egalisierens weiterhin untersucht. Dabei werden neben Wolle und Säurefarbstoffen auch Nylon 66 und (1:2)-Metallkomplexfarbstoffe und außer Laurylpolyäthylenglykoläthern noch Addukte von Äthylenoxyd an Stearylalkohol sowie an Nonylphenol verwendet.

So werden in der Originalfassung Ausfärbungen auf Wolle und ungleichmäßig verstrecktem Nylon 66 unter Zusatz von Alkohol-Äthylenoxydaddukten diskutiert. Dabei zeigt sich, daß kurzkettige, unlösliche Addukte das durch die unterschiedlichen Verstreckungsgrade verursachte Streifigfärben mindern bzw. verhindern. Diese Erscheinung wird auf das Vermögen dieser Addukte, Koazervate zu bilden, zurückgeführt.

Um die Wirkung der Addukte in Bezug auf das Streifigfärben näher zu untersuchen, werden in der Originalfassung weiterhin noch Adsorptionsisothermen gemessen sowie Aufziehkurven aufgenommen.

Die unterschiedliche Beeinflußbarkeit der (1:2)-Metallkomplexe

wird weiterhin auf deren stereochemischen Aufbau zurückgeführt.

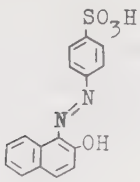
2. Spektren

Die meisten Farbstoffe liegen bei den gewöhnlich verwendeten Konzentrationen in assoziierter Form vor (10, 11, 13, 17-19). Als Ursachen werden Wasserstoffbrücken, van der Waals'sche Kräfte, Wechselbeziehungen der π-Elektronen und Kopplung der Elektronen-Oszillatoren genannt (17).

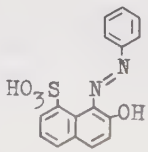
Diese Aggregation läßt sich am einfachsten und elegantesten mit Hilfe der Spektroskopie untersuchen (10, 11). Für assoziierende Farbstoffe ist dabei das Beer'sche Gesetz ungültig. So ist eine mit steigender Konzentration zunehmende Assoziation des Farbstoffs meist durch eine Verminderung der Extinktion zu erkennen (hypochromer Effekt). In anderen Fällen kann sich beim Assoziieren des Farbstoffs auch dessen Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen verschieben (hypsochromer Effekt).

Die Assoziierung des Farbstoffs kann man durch Zusatz von Alkohol, Pyridin (17) oder - nach bisherigen Untersuchungen - auch durch Zusatz von nichtionogenen Körpern (10) herabsetzen oder sogar ganz verhindern.

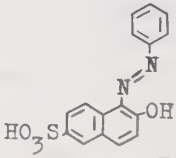
Als Farbstoffe haben wir zunächst Orange II (Formel I), Roccellin (IV) und je zwei Isomere (II - III bzw. V - VI) verwendet. Die Farbstoffe sind in dieser Arbeit mit ihrer Nummer bezeichnet.



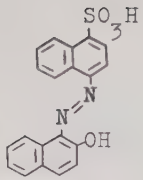
I (Orange II)



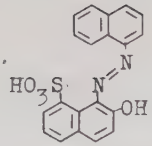
II



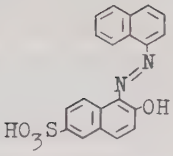
III



IV (Roccellin)



V



VI

2.1. Spektren ohne Zusätze

Um als erstes das Assoziationsvermögen der Farbstoffe ohne Addukteinflüsse zu untersuchen, wurden Spektren ohne Adduktzusätze aufgenommen. Es wurde mit Küvetten von 0,04; 0,1; 1,0; 10,0 und 50,0 mm Schichtdicke und dazu umgekehrt proportionalen Farbstoffkonzentrationen gearbeitet; die Konzentration in der kleinsten Küvette betrug jeweils $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Als Lösungsmittel wurde ein Tartratpuffer (pH 3,56; Ionenstärke 0,25) verwendet.

Dabei ergab sich, daß die Farbstoffe I und III etwa gleich stark assoziieren; II assoziiert nicht. Die Farbstoffe IV bis VI sind schwer löslich. Farbstoff VI ließ sich deshalb überhaupt nicht messen, die Farbstoffe IV und V nur in den höheren Verdünnungen. Farbstoff IV ist ebenfalls stark assoziiert, Farbstoff V nur sehr schwach.

Die Ergebnisse bei den Farbstoffen I, II, IV und V bestätigen die Untersuchungen von Zollinger, Back, Milicevic und Roseira (20), bei denen sich in einem Acetatpuffer (pH 4,68) die gleichen Assoziationsverhältnisse ergaben.

Bezüglich des Farbstoffs Orange II (Formel I) stimmen die Ergebnisse mit denjenigen von Derbyshire (21) überein, der durch kalorimetrische Messungen zeigte, daß Orange II-Anionen Dimere bilden. Für das Gleichgewicht

$$2\ M^{\ominus} \overset{K}{\rightleftharpoons} M_2^{\ominus\ominus}$$

konnte er die Gleichgewichtskonstante K messen (log K = 2,3) ($M^{\ominus}$ = monomeres Anion, $M_2^{\ominus\ominus}$ = dimeres Anion).

Wegen der Schwerlöslichkeit der Farbstoffe IV - VI in Wasser wurden sämtliche Farbstoffe noch in 50 %igem Äthylalkohol bei pH 4,68 gemessen. Da sich dabei aber ganz andere Assoziationsverhältnisse ergaben - abgesehen von dem Farbstoff IV konnten bei keinem weiteren Farbstoff Assoziate festgestellt werden - und da dieses Lösungsmittelmilieu nicht dem sonst - besonders bei anderen technologischen Messungen - benutzten entspricht, wurde Alkohol nicht weiter verwendet. Sämtliche Originalspektren finden sich in der Originalarbeit (15).

2.2. Spektren mit Zusätzen von Laurylpolyäthylenglykoläthern in steigender Menge

Für die weiteren Untersuchungen wurde wegen seines guten Assoziationsvermögens zunächst der Farbstoff Orange II verwendet. Um die Wirkung der Addukte in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge studieren zu können, mußte als erstes untersucht werden, welche Mengen Addukt notwendig sind, um eine Änderung des Assoziationszustandes zu bewirken.

Zu diesem Zweck wurden Spektren von Orange II in 3 Konzentrationen mit steigenden Mengen von technischem Lauryldecaäthylenglykoläther (d.h. von nur durchschnittlichem Polymerisationsgrad, wie er bei der technischen Darstellung entsteht, siehe Abschnitt 4.2.) aufgenommen. Bei den Messungen ergaben sich die in Tabelle 1 angegebenen Extinktionen beim Absorptionsmaximum (λ max = 485 mμ).

Wie auch alle folgenden wurden die Messungen in einem Acetatpuffer (pH 4,68; Ionenstärke 0,01) durchgeführt.

Bei den Messungen zeigte sich, daß schon beim Verhältnis 1:1 die Farbstofflösungen in den beiden höheren Konzentrationen schwächer absorbieren. Beim Verhältnis 4:1 sind die Differenzen schon größer, beim Verhältnis 32:1 sinkt auch die Extinktion der größten Verdünnung stark ab. Eine nennenswerte Verschie-

bung des Absorptionsmaximums nach kürzeren oder längeren Wellenlängen konnte jedoch bei keinem Verhältnis beobachtet werden.

Tabelle 1

Extinktion der Absorptionsmaxima von Orange II-Lösungen mit Zusatz von steigenden Mengen von Lauryldecaäthylenglykoläther

Schichtdicke	Farbstoffkonzentr.	Extinktion						
		0:1[a)]	1:1	2:1	4:1	8:1	16:1	32:1
50 mm	$8 \cdot 10^{-6}$ mol.	0,880	0,880	0,880	0,875	0,870	0,870	0,835
10 mm	$4 \cdot 10^{-5}$ mol.	0,880	0,875	0,875	0,865	0,825	0,810	0,780
1 mm	$4 \cdot 10^{-4}$ mol.	0,800	0,790	0,785	0,770	0,735	0,735	0,725

Die beobachtete Abnahme der Extinktion bei steigender Konzentration an Hilfsmittel steht im Gegensatz zu Messungen an anderen Farbstoffen (z.B. Bromphenolblau (10)). Hier kann deshalb die Wirkung des Hilfsmittels nicht in einer Verminderung der Farbstoffassoziation (Gleichgewicht 3) bestehen. Dieses Problem wird unten weiter diskutiert.

2.3. Spektren mit Zusätzen von Laurylpolyäthylenglykoläthern verschiedener Kettenlänge

Zur Abklärung des Einflusses der Äthylenglykolätherkettenlänge wurden von Orange II Spektren unter den gleichen Bedingungen (Konzentrationen etc.) wie vorstehend aufgenommen, jedoch mit Zusätzen der vierfach molaren Menge von Laurylpolyäthylenglykoläthern steigenden Molekulargewichts. Es wurden die Äther

[a)] Molares Konzentrationsverhältnis Lauryldecaäthylenglykoläther : Farbstoff

mit den Kettenlängen n=6, n=9, n=12, n=15, n=18, n=24 und n=30 verwendet (n = Anzahl der $-CH_2-CH_2-O-$ Gruppen). Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2
Extinktionen der Absorptionsmaxima von Orange II-Lösungen mit Zusatz von Laurylpolyäthylenglykoläthern steigender Kettenlänge n

Schichtdicke mm	Farbst. konz. Mol/l	Extinktion							
		ohne Add.	n=6	n=9	n=12	n=15	n=18	n=24	n=30
50	$8 \cdot 10^{-6}$	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900
10	$4 \cdot 10^{-5}$	0,885	0,880	0,875	0,875	0,870	0,880	0,880	0,880
1	$4 \cdot 10^{-4}$	0,800	0,775	0,770	0,765	0,765	0,760	0,760	0,760

Die Ergebnisse zeigen, daß die Addukte mit zunehmender Kettenlänge generell die Extinktion erniedrigen. Die Wirkung nimmt bis n=12 zu. Dann bleibt sie mit zunehmender Kettenlänge fast konstant. Dies ist damit zu erklären, daß mit der Kettenlänge des Laurylpolyäthylenglykoläthers auch dessen kritische Mizellbildungskonzentration ansteigt. Bei dieser geringen Adduktkonzentration nimmt also die Addukt-Mizellbildung im gleichen Maße ab, wie die Wirkung der Adduktmizellen infolge längerer Äthylenglykolätherkette ansteigt. Die Wirkung kompensiert sich also in diesem Falle.

Da auch hier wiederum der Zusatz von Laurylpolyäthylenglykoläthern den bisherigen Beobachtungen entgegengesetzt auf die Extinktion des Farbstoffs wirkt, wurde zum Vergleich noch die Wirkung eines Handelsproduktes (Neolansalz P, Ciba) der Durchschnittsformel $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_{30}H$ untersucht. Hierbei handelt es sich um ein eigentliches Egalisiermittel. Entsprechend der Anwendungsvorschrift dieses Produkts wurde es in einer Menge von 1 Volumen-% der konzentriertesten Farbstofflösung zugege-

ben und dann mitverdünnt, sodaß das Verhältnis Farbstoff zu Produkt konstant blieb.

Tabelle 3
Wirkung von Neolansalz P ($C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_{30}$) auf die Absorptionsmaxima von Orange II - Lösungen

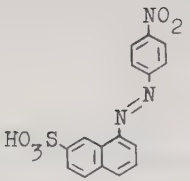
Schicht-dicke	Farbstoff-konzentr.	Extinktion		
		ohne Addukt	mit Addukt[a]	m.1Vol% Add.
50 mm	$8 \cdot 10^{-6}$mol.	0,900	0,810	0,770
10 mm	$4 \cdot 10^{-5}$mol.	0,885	0,660	0,720
1 mm	$4 \cdot 10^{-4}$mol.	0,800	0,620	0,720

[a] Konstantes Konzentrationsverhältnis Farbstoff : Neolansalz

Gemäß den Versuchsresultaten (Tabelle 3, zweitletzte Kolonne) stimmt die Wirkung dieses Produktes mit derjenigen der Laurylpolyäthylenglykoläther überein, ist jedoch wegen der größeren Konzentration wesentlich stärker. Auch unter Verhältnissen, bei denen in allen Verdünnungen, d.h. bei allen Farbstoff-Konzentrationen die Adduktkonzentrationen 1 Volumen-% betrug (Tabelle 3, letzte Kolonne), ist eine deutliche Abnahme der Extinktion beim Absorptionsmaximum festzustellen. Wegen der höheren Konzentration des Adduktes ist erwartungsgemäß die Wirkung hier noch stärker als bei den vorhergehenden Messungen.

Zur weiteren Untersuchung wurde noch ein Farbstoff VII verwendet, ein Farbstoff, der nach früheren Beobachtungen besonders stark assoziiert (22).

Die Resultate der Messungen in Gegenwart von Laurylpolyäthylenglykoläthern (vierfach Molar in Bezug auf die Farbstoffkonzentration) sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.



VII

Tabelle 4

Extinktionen von Lösungen des Farbstoffs VII beim Absorptionsmaximum (λ max = 518 mμ) in Gegenwart von Laurylpolyäthylenglykoläthern

Schicht-dicke	Farbstoff-konzentr.	Extinktion		
		ohne Add.	n=4	n=30
100 mm	$4{,}16 \cdot 10^{-6}$ mol.	1,920	1,910	1,800

Auch bei diesen Messungen ist mit steigender Kettenlänge der Addukte eine Abnahme der Extinktion zu beobachten.

2.4. Vergleich von technischem mit chemisch reinem Laurylpolyäthylenglykoläther

Weiterhin wurde untersucht, ob ein chemisch reiner Laurylnonaäthylenglykoläther sich in seiner Wirkung vom technischen Laurylpolyäthylenglykoläther gleichen durchschnittlichen Polyadditionsgrades (Poisson-Verteilung der Polymerhomologen) unterscheidet.

Da Versuche zur Auftrennung der technischen Produkte erfolglos waren, wurde Lauryltri-, -hexa- und -nonaäthylenglykoläther (VII - X) durch stufenweise Anlagerung von Triäthylenglykol an Laurylalkohol bzw. Lauryltri- und Laurylhexaäthylenglykoläther in Anlehnung an eine Arbeit von Günther und Valkó (30) aufgebaut:

$C_{12}H_{25}OH \longrightarrow C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_3H$ VIII

$\downarrow$

$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$ IX

$\downarrow$

$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_9H$ X

Die Wirkung des polymereinheitlichen Nonameren (X) auf das Spektrum des Farbstoffs VII wurde mit derjenigen der oben verwendeten technischen Verbindungen verglichen. Dabei ließ sich spektroskopisch kein Unterschied feststellen.

3. Egalisierproben nach der chromatographischen Methode

Wie in der Einleitung erläutert wurde, ist die Lage des Gleichgewichts 3 hauptverantwortlich für das Egalisiervermögen eines Farbstoffs. Je weiter dieses Gleichgewicht also zur Seite des Monomeren hin verschoben ist, desto besser wird der Farbstoff egalisieren.

Da die spektroskopischen Versuche den bisherigen Erfahrungen entgegengesetzt ausgefallen waren, wurden Egalisierversuche durchgeführt, um noch von der praktischen Seite auf die Änderung der Assoziationsvermögen bei Zusatz von Laurylpolyäthylenglykoläthern zu schließen. Für diese Untersuchungen wurde die Methode von Egli und Perrig (16) gewählt. Diese steht einerseits den Verhältnissen in der Praxis besonders nahe, da bei ihr im Gegensatz zum einfachen Migrationstest neben der Desorptionsgeschwindigkeit auch die Adsorptionsgeschwindigkeit berücksichtigt wird. Außerdem läßt diese Methode schon geringe Unterschiede im Egalisiervermögen erkennen und gestattet somit eine gute Klassifizierung mehrerer Versuche und somit von Farbstoffen bzw. Egalisiermitteln. Es handelt sich dabei um eine Chromatographie auf einer Wollsäule. Diese wird hinterher in die einzelnen Scheiben, aus denen sie gestopft war, zerlegt. Somit

kann man eindeutig das Maximum feststellen, d.h. je weiter der Farbstoff in der Säule gelaufen ist, desto höher ist sein Egalisiervermögen. Die Farbstoffmenge (0,33%) und die Pakkungsdichte sind so gewählt, daß ein Ausegalisieren der Säule unmöglich ist.

Die Farbfotografien der einzelnen Scheiben dieser Säulen befinden sich in der Originaldissertation (15).

3.1. Vergleich der Farbstoffe I - VI ohne Adduktzusätze

Zunächst wurden die Farbstoffe ohne Adduktzusätze gemessen, um sie analog Abschnitt 2.1. untereinander zu klassifizieren. Die Ergebnisse entsprechen genau denjenigen des Abschnitts 2.1. Die Farbstoffe lassen sich nach steigendem Egalisiervermögen ordnen:

Farbstoff	IV und VI	schlecht
"	V	
"	I und III	
"	II	gut

Die Ergebnisse bestätigen also, daß mit zunehmendem Assoziationsvermögen das Egalisiervermögen abnimmt.

3.2. Zusatz von Lauryladdukten steigender Kettenlänge

Nun sollte von zwei an sich schlecht egalisierenden Farbstoffen, IV und V, durch Zusätze von Laurylpolyäthylenglykoläthern steigender Kettenlänge das Egalisiervermögen verbessert werden. Es wurden die Äther der Kettenlänge n=3, n=12 und n=24 (jeweils 3 % bezogen auf das Fasergewicht) verwendet.

Bei den Versuchen zeigte sich deutlich, daß das Egalisiervermögen der Farbstoffe mit steigender Kettenlänge der zugesetzten Addukte nicht ansteigt, sondern abnimmt.

In der Originalarbeit werden noch weitere Egalisierproben auf Wolle und Helanka (Nylon 66) unter Verwendung von (1:2)-Metallkomplexfarbstoffen diskutiert, bei denen - entsprechend den

Ausfärbungen und den Erfahrungen in der Praxis - das Egalisiervermögen proportional dem Molekulargewicht der verwendeten Hilfsmittel ansteigt.

4. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

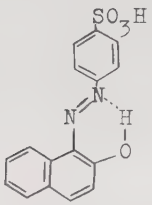
Wie schon erwähnt, bestand bisher allgemein die Ansicht, daß Zusätze derartiger Stoffe wie Laurylpolyäthylenglykoläther der Assoziation von Farbstoffen entgegenwirken (9-11, 17). Nur Valkó (23) ermittelte für eine Reihe von Farbstoffen (darunter Orange II) durch Diffusionsmessungen eine Vergrösserung von Farbstoff-Farbstoff-Assoziaten bei Zusatz von nichtionogenen Hilfsmitteln; seine Schlüsse konnten jedoch von Luck (11) wiederlegt werden.

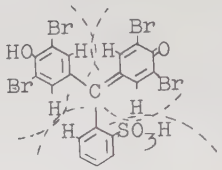
Die obigen spektroskopischen Untersuchungen führen jedoch zu dem Schluß, daß bei Orange II und bei dem Farbstoff VII die hier verwendeten Addukte kaum zu einer Aufspaltung der Farbstoff-Farbstoff-Assoziate führen, da bei derartigen Farbstoffen nach bisherigen Untersuchungen (17) monomere Ionen stärker absorbieren als Assoziate.

Die bei Zusatz von Laurylpolyäthylenglykoläthern beobachtete Extinktionserniedrigung kann nun entweder durch eine Verschiebung des Gleichgewichts 3 in Richtung von Farbstoff-Farbstoff-Assoziaten oder durch die Bildung von Farbstoff-Hilfsmittel-Assoziaten (Gleichgewicht 4) verursacht sein. Es ist grundsätzlich nicht mit Sicherheit möglich, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu differenzieren. Die erstgenannte Möglichkeit scheint aber deshalb wahrscheinlicher, weil kaum einzusehen ist, daß Farbstoff-Hilfsmittel-Assoziate schwächer absorbieren sollten als Farbstoff-Farbstoff-Assoziate. Abgesehen davon entspricht die beobachtete Veränderung der Spektren bei Adduktzusätzen vollkommen der Veränderung, welche man bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration (ohne Zusatz) - also unter Bedingungen, die das Gleichgewicht 3 beeinflussen - beobachtet.

Weiterhin werden diese Annahmen durch die chromatographischen Untersuchungen gestützt.

Wenn man auf der Suche nach einer möglichen Erklärung für dieses den bisherigen Ansichten und Erfahrungen widersprechende Ergebnis Orange II und beispielsweise den von Luck bei seinen Messungen verwendeten Farbstoff Bromphenolblau als Kalottenmodelle gegenüberstellt, so stellt man prinzipielle Unterschiede im stereochemischen Aufbau beider Moleküle fest:





Orange II ist vollkommen planar gebaut. Die freie Drehbarkeit der beiden Ringsysteme ist durch keinen Substituenten behindert. Die Hydroxylgruppe fördert sogar die Koplanarität infolge der Wasserstoffbrücke zu einem der Azo-Stickstoffe. Solche ebenen Moleküle sind zur Assoziation besonders befähigt, da die van der Waals'schen Kräfte, die mit der 6. Potenz des Abstandes in ihrer Wirkung abnehmen, stark zur Geltung kommen.

Bei Bromphenolblau hingegen ist es unmöglich, die Ringsysteme derartig zu drehen, daß das ganze Molekül planar ist. Schon allein die sich behindernden Wasserstoffatome bewirken, daß die Ebenen aller Ringsysteme gegeneinander leicht verdreht sein müssen. Darüber hinaus ist die Raumerfüllung der Sulfogruppe derartig groß, daß der sie tragende Benzolring sehr stark (um etwa 90°) gegenüber den beiden anderen Ringsystemen verdreht sein muß.

Da die Farbstoff-Hilfsmittel-Mizellen wohl Kugelform besit-

zen (24), so kann man sich vorstellen, daß ein Bromphenolblau-Molekül, das mit einem zweiten nur sehr schwer assoziieren kann, wegen seiner annähernd kugelförmigen Gestalt sehr gut als Kern einer Farbstoff-Hilfsmittelmizelle dienen wird: Die Hilfsmittelmoleküle können sich sternförmig in drei Dimensionen anlagern.

Eine Farbstoff-Hilfsmittel-Mizelle mit nur einem Orange II-Molekül würde eine Laminarzelle bedingen. Mehrere Orange II-Moleküle zusammengelagert ergeben hingegen ein Gebilde von annähernd kugeliger Form. Sie können also wiederum gut als Kern für eine Kugelmizelle dienen.

(24) Bei einer laminaren Hilfsmittelmizelle würden die hydrophoben Reste der äußeren Moleküle mit dem Wasser in Berührung kommen. Schon aus diesem Grund ist eine Kugelmizelle wahrscheinlicher.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung der Farbstoffe

Die Azofarbstoffe I - VI wurden in Anlehnung an Fierz-David und Blangey (25) entsprechend folgendem Beispiel (Orange II) hergestellt:

36 g Sulfanilsäure (0,2 Mol, korr. Mol 180,2) werden unter Zugabe von 12 g Soda in 400 ml Wasser warm gelöst, abgekühlt und filtriert. Mit 50 ml konzentrierter Salzsäure wird angesäuert und bei 10° C mittels 50 ml 4 n Natriumnitritlösung diazotiert.

29 g β-Naphtol (0,2 Mol, M' = 144,7) werden zusammen mit 50 g Soda und 27 g 30 %iger Natronlauge in 400 ml Wasser gelöst und auf 3° C abgekühlt. Zu dieser Lösung gibt man die Suspension von Diazosulfanilsäure langsam zu. Der ausgefallene Farbstoff wird aus 200 ml Wasser unter Zusatz von 12,5 g Kochsalz umkristallisiert und bei 60° C bei 240 Torr getrocknet.

Die Darstellung der Farbstoffe II - VI verlief ganz analog.

Sämtliche Farbstoffe wurden papierchromatographisch auf farbige Verunreinigungen geprüft.

Um das korrigierte Molekulargewicht zu erhalten, wurde von den Farbstoffen der Titantiter bestimmt (26).

(26) Die Titantitrationen wurden vom analytischen Laboratorium der Ciba AG, Basel ausgeführt.

Resultate:

Farbstoff	I:	M' = 401	Ausbeute: 72,0 g	entspr.	90,0 % d.Th.
"	II:	M' = 381	" : 56,1 g	"	73,7 % d.Th.
"	III:	M' = 431	" : 63,5 g	"	73,3 % d.Th.
"	IV:	M' = 476	" : 80,0 g	"	84,1 % d.Th.
"	V:	M' = 484	" : 53,0 g	"	54,6 % d.Th.
"	VI:	M' = 487	" : 59,0 g	"	60,8 % d.Th.

Darstellung des Farbstoffs VII:

Die Kupplungskomponente 1,6-Naphtolsulfosäure läßt sich mittels der Bucherer-Reaktion aus 1,6-Naphtylaminsulfosäure (Clevesäure) gewinnen. Dafür werden zu einer Lösung von 100 g 1,6-Naphtylaminsulfosäure (M' = 236,5) und 30 g Soda in 150 ml Wasser 600 g 40 %ige Natriumbisulfitlösung zugegeben und 24 Std. unter Rückfluß gekocht. Darauf wird mit Natronlauge alkalisch gestellt und so lange gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr festzustellen ist. Man stellt nun die Lösung mit Salzsäure kongosauer und dampft ein, wobei viel Kochsalz ausfällt. Dieses wird abfiltriert und die Lösung weiter eingeengt, während dessen sie erstarrt. Nach dem Abnutschen löst man den Rückstand in Alkohol, filtriert das ausfallende Natriumchlorid ab und dampft die Lösung wieder ein.

Ausbeute: 108 g entspr. 92 % d.Th., M' = 276 (Kupplungstiter)

Diazotierung: Eine Lösung von 37 g p-Nitranilin (0,25 Mol) in 75 ml 33 %iger Salzsäure und 15 ml Wasser wird in feinem Strahl unter starkem Rühren in 125 ml Wasser und 125 g feinkörniges Eis gegossen. Temperatur nach beendigter Zugabe 8°. Dann wird mit 65 ml 4 n Natriumnitritlösung bei 15° versetzt. Kupplung: 69 g 1,6-Naphtolsulfosäure (0,25 Mol, M' = 276) wird in einer Mischung von 250 ml Wasser, 100 ml 30 %iger Natronlauge und 100 ml 10 %iger Sodalösung gelöst, auf 5° abgekühlt und langsam mit der Diazolösung versetzt. Nach dem Aussalzen mit 20 g Kochsalz betrug die Rohausbeute 55 g.

Zur Reinigung werden 5 g des Farbstoffs zweimal auf einer Talkumsäule (etwa 5 cm Durchmesser, 100 cm hoch, zu 3/4 mit Tal-

kum gefüllt) chromatographiert. Der Farbstoff wird dabei in 25 %iger Essigsäure gelöst und mit dem gleichen Lösungsmittel eluiert. Nach zweimaligem Durchgang zeigen sich papierchromatographisch keine farbigen Verunreinigungen mehr. Ausbeute: 1,5 g reiner Farbstoff, Titantiter: 45,9 %.

2. Darstellung der technischen Laurylpolyäthylenglykoläther

Die technischen Laurylpolyäthylenglykoläther wurden nach (27) durch direktes Anlagern von Äthylenoxyd an Laurylalkohol erhalten:

$$C_{12}H_{25}OH + n\ C_2H_4O \xrightarrow[1\%\ KOH]{150^\circ} C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$$

Bei dieser Reaktion ergibt sich ein Gemisch von Polymerhomologen, welches in seiner Zusammensetzung einer Poisson'schen Verteilung entspricht (28, 29).

3. Darstellung der chemisch reinen Laurylpolyäthylenglykoläther

Die chemisch reinen Laurylpolyäthylenglykoläther wurden nach Günther und Valkó (30) synthetisch hergestellt, da Versuche, die technischen Produkte in die einzelnen Polymerhomologen aufzutrennen, zu keinem guten Erfolg führten.

Am Beispiel des Lauryltriäthylenglykoläthers soll die Darstellung der Äther beschrieben werden:

Zunächst wird der Monoschwefelsäureester des Laurylalkohols, Natriumlaurylsulfat, analog (31) hergestellt: einer Lösung von 186 g Laurylalkohol in 500 ml trockenem Äther werden unter Rühren langsam 140 g Chlorsulfonsäure (20 % Überschuß) zugetropft. Temperatur: 0 bis 5°. Nach beendigter Zugabe wird heftig weitergerührt, während dessen man die Temperatur mehrmals für kurze Zeit auf 15° steigert. Sobald keine HCl-Entwicklung mehr festzustellen ist, wird mit weiteren 500 ml Äther verdünnt und mit konzentrierter Natronlauge neutrali-

siert. Dabei wird von Zeit zu Zeit Trockeneis zugegeben, um die Temperatur unter 5° zu halten. Das Natriumsalz des Esters fällt aus, es wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute, aus absolutem Alkohol umkristallisiert: 195 g = 73 % d.Th.

Der Lauryltriäthylenglykoläther wird nun entsprechend folgender Gleichung dargestellt:

$$C_{12}H_{25}OSO_3Na + NaO(C_2H_4O)_3H \longrightarrow C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_3H + Na_2SO_4$$

145 g Natriumlaurylsulfat werden in 400 g Triäthylenglykol gelöst und mit einer Lösung von 14 g Natrium in 480 g Triäthylenglykol während 5 Stunden unter Rühren am Rückfluß auf 200° erhitzt. Dabei scheidet sich Natriumsulfat aus der Lösung ab. Nach beendigter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt etwas abgekühlt, mit der doppelten Menge heißen Wassers verdünnt und mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion angesäuert. Dann erwärmt man das Gemisch noch 10 Minuten auf dem Wasserbad. Das sich auf der Oberfläche abscheidende Öl wird im vorgewärmten Scheidetrichter noch heiß vom wäßrigen Teil abgetrennt und nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mittels Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert: Lauryltriäthylenglykoläther(VIII), $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_3H$, farbloses Öl, Kp: 165-169°/$5 \cdot 10^{-2}$ Torr; Ausbeute: 99,3 g = 63 % d.Th.

$C_{18}H_{38}O_4$:	Ber.:	C 67,88	H 12,03	O 20,10 %
	Gef.:	C 68,00	H 11,94	O 20,26

Laurylhexaäthylenglykoläther und Laurylnonaäthylenglykoläther wurden analog dargestellt, indem jeweils wieder Triäthylenglykol angelagert wurde.

Laurylhexaäthylenglykoläther (IX), blaßgelbes Öl:
Kp: 230-235°/0,1 Torr; Ausbeute: 88 g = 61 % d.Th.

$C_{24}H_{50}O_7$:	Ber.:	C 63,96	H 11,18	O 24,85
	Gef.:	C 64,19	H 11,14	O 24,61

Laurylnonaäthylenglykoläther (X), gelbliches Wachs:
Kp: 274-276°/0,5 Torr; Ausbeute: 9,0 g = 31 % d.Th.

$C_{30}H_{62}O_{10}$: Ber.: C 61,82 H 10,72 O 27,45
Gef.: C 61,59 H 10,75 O 27,45

Zur Darstellung des Lauryldodecaäthylenglykoläthers wurde an Laurylhexaäthylenglykoläther Hexaäthylenglykol, welches nach Fordyce et al. (32) erhalten wurde, angelagert. Im übrigen verlief die Darstellung den vorhergehenden analog, nur mußte am Schluß mittels Molekulardestillation gereinigt werden. Das Analysenergebnis (15) deutet jedoch darauf hin, daß der Äther auch mittels Molekulardestillation nicht unzersetzt destillierbar ist. Er spaltet sich teilweise in Laurylalkohol und Dodecylalkohol auf.

4. Spektren

Die Spektren der Farbstoffe I - VI wurden mit einem General Elektric Recording Spectrophotometer bei der Ciba AG., Basel aufgenommen. Die Spektren des Farbstoffs VII dagegen wurden mittels eines Cary-Spectrophotometer Modell 11 im Technisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich gemessen. Für die Spektren von Orange II ohne Zusätze (Abschnitt 2.1.) wurde als Lösungsmittel ein Tartratpuffer vom pH 3,56 verwendet: 3,76 g Kaliumbitartrat und 35,8 g Kaliumchlorid in 2 l dest. Wasser gelöst. Für alle restlichen Spektren diente als Lösungsmittel ein Acetatpuffer: 2,76 g Natriumacetat und 1,20 g Eisessig in 2 l dest. Wasser gelöst.

5. Egalisierproben

Der Apparat besteht aus einem Chromatographierohr, in welches Filzscheiben des Materials (3 g), beispielsweise Wolle, derartig gestopft sind, daß sie eine homogene Säule ergeben. Das Rohr ist von außen durch Dampf geheizt. Am Kopf befindet sich ein Flotten-Vorratsgefäß, welches so konstruiert ist, daß das Flüs-

sigkeitsniveau im Rohr stets konstant ist. Am unteren Ende kann die Flotte durch einen Feineinstellhahn tropfenweise mit konstanter Geschwindigkeit abgelassen werden.

Die eingegebene Farbstoffmenge beträgt jeweils 10 mg = 0,33 % bezogen auf das Fasergewicht. Das Flottenverhältnis ist 1:45.

Ein Egalisierversuch verläuft also folgendermaßen: Nachdem man die eingefüllte Flotte, 135 ml (bei diesen Versuchen mit 4 % Schwefelsäure und 10 % Glaubersalz, bezogen auf das Fasergewicht), in der Säule zum Kochen erhitzt hat, läßt man 90 ml davon die Säule passieren, um zu netzen. Zu diesen werden 10 mg des Farbstoffs, in 4 ml Wasser gelöst, und gegebenenfalls noch 3 % des Hilfsmittels zugegeben und die Flotte in das Vorratsgefäß zurückgegossen. Wiederum bei Kochtemperatur wird nun gefärbt, indem während 20 Minuten 90 ml Flotte die Säule durchlaufen. Migrationsprozeß: Man läßt stets die gleiche Flotte mehrmals die Säule passieren, jeweils 90 ml während 15 Minuten. Sobald der Farbstoff unten aus der Säule wieder herausgespült wird, ist der Versuch beendet. Nur in dieser Migrationsdauer unterscheiden sich die Versuche. Nach dem Migrieren wird die Säule ausgestoßen, getrocknet, und zur Verdeutlichung nur jede zweite Scheibe aufgeklebt.

Z U S A M M E N F A S S U N G

1. Es wurden Laurylpolyäthylenglykoläther von durchschnittlichem und einheitlichem Polyadditionsgrad hergestellt. Das Assoziationsvermögen von 7 strukturell vergleichbaren Arylazonaphtolsulfosäuren (Typ Orange II und Roccellin) wurde spektroskopisch bestimmt. Der Einfluß der Laurylpolyäthylenglykoläther auf die Spektren von zweien dieser Azofarbstoffe wurde in verschiedenen Konzentrationen untersucht, ebenso die Abhängigkeit dieses Einflusses von der Polyäthylenglykolätherkettenlänge sowie von der Molekulargewichtsverteilung.

2. Von sechs Farbstoffen der genannten Konstitution wurde das Egalisiervermögen mittels der chromatographischen Methode bestimmt. Der Einfluß der Laurylpolyäthylenglykoläther auf das Egalisiervermögen und somit auf das Assoziationsvermögen zweier dieser Farbstoffe wurde chromatographisch untersucht.

3. Laurylpolyäthylenglykoläther schwächen bei Orange II, Roccellin und ähnlich gebauten Farbstoffen die Extinktion, und zwar in zunehmendem Maße mit wachsender Kettenlänge. Diese von anderen Arbeiten abweichende Wirkung wird auf den stereochemischen Aufbau der hier verwendeten Säurefarbstoffe zurückgeführt.

4. Entsprechend schwächen Laurylpolyäthylenglykoläther bei den hier verwendeten Azofarbstoffen das Egalisiervermögen steigend mit wachsender Kettenlänge. Dies läßt ebenso auf die Beeinflussung des Assoziationsvermögens dieser Farbstoffe schliessen.

5. Die chemisch reinen Laurylpolyäthylenglykoläther unterscheiden sich in ihrer Wirkung bei der hier beschriebenen spektroskopischen Untersuchungsmethode nicht von denjenigen mit durchschnittlichem Polyadditionsgrad.

Literaturverzeichnis

(1) N. Schönfeldt, Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxyds, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1959, S. 251-269

(2) H. Robinette, A. Dyestuff Rep. 39, 888 (1950)

(3) A. Chwala, Textilhilfsmittel, Wien 1939

(4) H. Musshoff, J. Soc. Dyers Col. 73, 543 (1957)

(5) W. Happe, Reyon, Zellwolle 31, 422 (1953)

(6) E. Scheel & H. Musshoff, Melliand Textilber. 39, 643 (1958)

(7) C. F. Laucius, Am. Dyestuff Rep. 42, P 792 (1953)

(8) H. Egli & M. Perrig, Sandoz AG. Basel, persönl. Mittlg.

(9) B. R. Craven & A. Datyner, J. Soc. Dyers Col. 77, 304 (1961)

(10) W. Luck, Angew. Chemie 72, 57 (1960)

(11) W. Luck, J. Soc. Dyers Col. 74, 221 (1958)

(12) G. Trinchieri, Am. Dyestuff Rep. 41, 729, 751 (1952)

(13) W. Luck, Melliand Textilber. 41, 315 (1960)

(14) M. Bräuer, Melliand Textilber. 32, 53 (1951)

(15) Originalfassung dieser Dissertation: Über die Einflüsse von Äthylenoxydaddukten auf das Färben von Wolle und Nylon, Basel 1962

(16) H. Egli und M. Perrig, Textil-Rundsch. 9, 61 (1954)

(17) M. N. Inscoe, G. H. Gould, M. E. Corning & W. R. Brode, J. of Research Nat. Bureau of Standarts 60, 65 (1958)

(18) A. Schaeffer, Textil-Rundsch. 12, 59 (1957)

(19) T. H. Förster & E. König, Z. Elektrochem. 61, 344 (1957)

(20) Hch. Zollinger, G. Back, B. Milicevic & A. N. Roseira, Melliand Textilber. 42, 73 (1961)

(21) A. N. Derbyshire, Trans. Faraday Soc. 51, 903 (1955)

(22) Hch. Zollinger, A. N. Roseira, O. A. Stamm & A. Zenhäusern, Chimia 13, 366 (1959)

(23) E. Valkó, Trans. Faraday Soc. 31, 254 (1935); Österr. Chem. Z. 40, 465 (1937)

(24) siehe Fußnote S. 19
(25) H. E. Fierz-David & L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1952, S. 204
(26) siehe Fußnote S. 20
(27) DRP 605.973 (IG, Erfinder: Schöller und Wittwer)
(28) N. Schönfeldt, loc. lit. (3), S. 32
(29) P. I. Flory, J. Am. chem. Soc. 62, 1561 (1940)
(30) A. Günther & E. Valkó, PB 70.344 (86-153) Ber. v. 30. 9. 1935
(31) G. Desseigne, Ind. Corps Gras 1, 136 (1945)
(32) R. Fordyce, E. L. Lovell & H. Hibbert, J. Am. chem. Soc. 61, 1905 (1939)

LEBENSLAUF

Am 18. März 1934 wurde ich, Götz Rotta, in Zwickau in Sachsen als Sohn des Chemikers Dr. Walter Rotta und seiner Ehefrau Käthe geb. Wagner geboren. Nach der Volksschule besuchte ich 1944-49 das Humanistische Gymnasium in Zwickau und anschließend das Realgymnasium in Mannheim, wo ich im Frühjahr 1953 das Abitur bestand.

Nach einer halbjährigen kaufmännischen Volontärzeit begann ich im Herbst 1953 an der Universität München mit dem Chemiestudium, und legte im Sommer 1957 da das Diplomchemikervorexamen ab. Im Wintersemester 1957 setzte ich das Studium an der Universität Basel fort. Nach Ablegung des organisch-chemischen Vorexamens und des Examens in Farbenchemie begann ich im Wintersemester 1959 am Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hch. Zollinger die vorliegende Dissertation, deren experimenteller Teil zu Beginn des Wintersemesters 1961 abgeschlossen war.

Die Examina der Nebenfächer legte ich bei den folgenden Herren ab: Prof. Dr. W. Kuhn (Physikal. Chemie), Prof. Dr. P. Huber (Physik) und Prof. Dr. G. Bombach (Nationalökonomie).

Das Doktorexamen bestand ich am 9. März 1962.